

Bromochlorination of unsaturated hydrocarbons

著者	Negoro Takeshi
内容記述	Thesis--University of Tsukuba, D.Sc.(B), no. 452, 1988. 3. 25
発行年	1988
URL	http://hdl.handle.net/2241/5102

氏 名 (本 籍) ^ね根 ^{ころ}来 ^{たけ}武 ^し司 (和歌山県)

学 位 の 種 類 理 学 博 士

学 位 記 番 号 博 乙 第 452 号

学 位 授 与 年 月 日 昭和63年 3 月25日

学 位 授 与 の 要 件 学位規則第 5 条第 2 項該当

審 査 研 究 科 化学研究科

学 位 論 文 題 目 Bromochlorination of Unsaturated Hydrocarbons
(不飽和炭化水素の臭素塩素化反応)

主 査 筑波大学教授 工学博士 古 川 尚 道

副 査 筑波大学教授 理学博士 安 藤 亘

副 査 筑波大学教授 理学博士 柿 沢 寛

副 査 筑波大学教授 理学博士 徳 丸 克 巳

論 文 の 要 旨

本研究は有機合成において重要な、 $\alpha-\beta-2$ ハロゲン置換炭化水素類の内、2ケのハロゲンが反応性の異なる臭素と塩素の組み合わせを持つ化合物について、i) リジクロロプロメートイオン (BrCl_2^-) 1 が合成試剤として最も適していることを見出し、ii) この試剤と各種オレフィン、アセチレン類に対する付加反応の機構を明らかにすると共に、他の試剤との反応を比較した結果をまとめたものである。第1章では、オレフィンに対する従来のハロゲン化試剤である対称の臭素分子 (Br_2) や塩素分子 (Cl_2) に対し、一塩化臭素 (BrCl) 2 の付加反応についての反応機構や各種オレフィン類に対する反応の立体選択性、位置選択性の研究例が述べられ、非対称型の BrCl が有機合成の試剤として有用ではあるが選択性に乏しいことより、新しい型の非対称型ハロゲン化剤の開発に至った経緯のなかで、ジクロロプロメートイオン (BrCl_2^-) 1 の有用性を見出した研究についてまとめられている。この試剤 1 は4級アンモニウムイオン (R_4N^+ 、本研究では $\text{R}=\text{n}$ -ブチル) の対イオンとして簡単に合成出来、生成した化合物 $\text{n-Bu}_4\text{N}^+\text{BrCl}_2^-$ は安定で精製しやすく反応性は非常に良いことも述べられている。第2章では、試薬 1 と各種オレフィン類との反応例が多数示されており、収率は全てほぼ定量的であり、しかも生成物は $\alpha-\beta$ -クロロプロム炭化水素のみが得られる。これは 2 とオレフィンの反応において、 $\alpha-\beta$ -クロロプロム体ばかりではなく、ジクロロ体、ジプロム体が混ざりこれらを分譲するのが難しい事とは対照的であり 1 の合成試剤としての有用性が期待される。さらに反応の機構を検討するために、反応の立体経路と選択性、試薬 1 のオレフィンに対する位置選択性、これらの収率や反応の選択性に対する溶媒の効果、温度の効

果、基質オレフィンの構造との関連性が詳細に述べられている。1のオレフィンに対する付加は全て立体特異的なトラン付加で進行し、例えばシス-1-フェニルプロペンと1の反応ではスレオ体のみが、トランス体よりはエリスロ体のみが得られる。位置選択性については、シス-1-フェニルプロペンを用いると、2-ブロモ-1-クロロ体（マルコフニコフ体）76%と1-ブロモ-2-クロロ体（反マルコフニコフ体）24%の混合物となる。これらの反応に対する溶媒の極性の効果、温度の効果は殆んどないことも述べられている。一方、上記のオレフィンと2との反応では、位置選択性は常にマルコフニコフ型のみを与えるが、反応の立体選択性は溶媒の効果を受け、無極性溶媒では立体選択性の高いトランス付加のみであるが、極性溶媒中では立体選択性が殆んど失われるという結果が示されている。種々のアルキル置換エチレン類と反応試剤、1、2の反応性、立体および位置選択性についても詳しい研究が行われ反応試剤1は2に比べて反応性が異なり、反応試剤1とオレフィンの反応では、中間体に極性の弱い3中心 π -錯体を生成して、この錯体に対してクロライドイオンが攻撃するところが生成物決定段階であるが、2の場合は臭素等と同様にブロモニウムイオンが中間体に生成する極性の強い反応であることを明らかにしている。

第3章では、1, 3-ブタジエンのような共役型オレフィンと1の付加反応を試み、2との反応性の違い、反応機構の考察を行っている。1, 3-ブタジエンに対し、1は殆んど1, 2-付加体しか与えないのに対し、2を用いると73%以上の1, 4-付加体になる。反応の立体選択性、位置選択性はオレフィン類の場合と似ていることにより、反応の機構は1の場合はやはり、極性の小さい π 錯体型の中間体を経ると結論している。第4章においては、アセチレン型3重結合を持つ化合物と反応試剤、1、2との付加反応に関する立体選択性、位置選択性を定量的に検討している。例えば1-フェニルプロピンと1の反応は立体特異的トラン付加で進み、(E)-2-ブロモ-1-クロロ-1-フェニルプロペンと(E)-1-ブロモ-2-クロロ体が各々89%、11%の比で得られているのに対し、2との反応では立体化学はE-体とZ-体が各々78%と22%であるが、位置異性体は2-ブロモ-1-クロロ-1-フェニルプロペンのみと位置特異性を示すことが明らかにされている。以上の実験よりアセチレンに対する1の反応機構は、オレフィンやジエンに対すると同様な過程で進むことを明らかにしている。

審 査 の 要 旨

通常多重結合に対するハロゲン化試剤としては、臭素、塩素等の試剤が用いられる。同一分子に塩素、臭素を持つ化合物は、ハロゲン原子の反応性が異なるため合成化学では不可欠の化合物である。しかし既製の方法では合成に多段階を要する等の不便な所が多い。著者はジクロロプロメートイオンを用いる反応によりこの欠点を克服した点合成化学への貢献が大きい。また付加反応の反応機構を解明し、反応の理論的裏付けを行った点でも本研究は高く評価される。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。